



Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 56089050
PUBLICATION DATE : 20-07-81

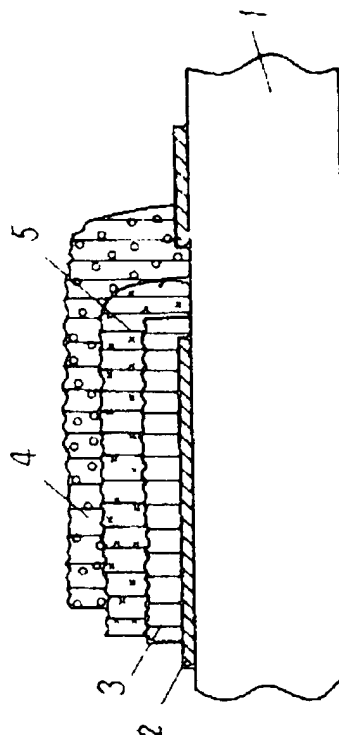
APPLICATION DATE : 20-12-79
APPLICATION NUMBER : 54166506

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : ABE ATSUSHI;

INT.CL. : G01N 27/22 // G01N 27/12

TITLE : SEMICONDUCTOR DETECTOR



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the semiconductor detector detecting the variation of factor of external action (gas, steam etc.) as the variation of volume of the material film with a high sensitivity, by using a laminated film of N type conductive material film of ultra fine particle and P type conductive material film of ultra fine particle.

CONSTITUTION: The ultra fine particle material film 3 of the N type conductive material (Ti oxide, Zn oxide etc.) and ultra fine particle material film 5 of the P type conductive material (Mn oxide, Ni oxide etc.) are placed on the substrate 1 provided with the lower electrode 2. Then, the semiconductor detector is prepared by further forming the upper electrode 4 on said film 5.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56—89050

⑫ Int. Cl.³
G 01 N 27/22
G 01 N 27/12

識別記号

庁内整理番号
6928—2G
6928—2G

⑬ 公開 昭和56年(1981)7月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 半導体検知装置

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑮ 特 願 昭54—166506

⑯ 発 明 者 阿部 惇

⑰ 出 願 昭54(1979)12月20日

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑱ 発 明 者 小川久仁

⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地

⑳ 発 明 者 西川雅博

㉑ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

半導体検知装置

2. 特許請求の範囲

- (1) 一方の導電性を有する第1の超微粒子材料膜上に、他の導電性を有する第2の超微粒子材料膜を少なくともその一部分が前記第1の超微粒子材料膜に接するように形成してなることを特徴とする半導体検知装置。
- (2) 第1の超微粒子材料膜と第2の超微粒子材料膜の平均粒径および多孔性がほぼ同等であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の半導体検知装置。
- (3) 第1の超微粒子材料膜がSn、ZnもしくはTiのいずれかの酸化物で、また、第2の超微粒子材料膜がMn、FeもしくはCuの酸化物のいずれかでそれぞれ構成されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の半導体検知装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ガス、水蒸気などの外的作用因子に対して相互作用を有する超微粒子材料膜を用いて半導体検知装置に関するものであり、外的作用因子の変化を超微粒子材料膜の容量変化として高感度で検出しようとする改良された構造の装置を提供しようとするものである。

これまで出願人において、第1図に示すような感応体である超微粒子材料膜の厚さ方向に電極を形成し、ガス・湿度に対する電極間の容量を測定する素子を提案した(特願昭54—88413号)。ここで1はガラス、セラミックス、もしくはシリコン等からなる基板であり、その上に下部電極となる金属膜2、たとえばAu等が数千Åの厚さに蒸着などにより形成されている。3は数〜数十μmの厚さの超微粒子材料からなる感応体であり、たとえばSn、Cu、Mn等の金属酸化物を主成分としている。4は上部電極であり、不活性ガス雰囲気中で形成したガス、水蒸気の透過性に優れた前記感応体3との電気的接触に優れているAu、Snなどの金属超微粒子膜である。

3

このような構造の素子のインプタンガスに対する電気特性、すなわち容量 C_s および抵抗 R_s の変化を第2図に示す。図から明らかなように、インプタンガス濃度が100ppmから1000ppmへ変化すると、容量値は100ppmから1000ppmへ増加し、抵抗値は40kΩから10kΩに低下する。

さらに、この素子の電気特性と素子動作温度との関係を第3図に示す。素子動作温度が100℃から400℃の範囲内であるとき、インプタンガス0%の雰囲気中では容量 C_s はほぼ50ppmで一定であり、温度依存性は非常に少ないが、抵抗 R_s は複雑な変化を示し、温度依存性が非常に強い。この種の構造の素子では感応体である金属酸化物超微粒子膜を上部電極、下部電極との接触抵抗の大きさが各素子間でかなりの違いを生じるのは避けがたく、抵抗変化素子として用いようとすると素子抵抗のばらつきが大きくなり、歩留りが低下する。一方、容量変化素子としては、接触抵抗のばらつきはほとんど問題にならない。

5

を抵抗値 R_s よりも十分小さくするため、発振周波数を高くしなければならない。

たとえば、インプタンガス1000ppmのときの値を考えると、 $R_s = 10kΩ$ に対し $C_s = 1000pF$ であるので周波数が低くても100kHz(このとき $\frac{1}{\omega C_s} = 1.6kΩ$)以上は必要となり、可聴域の発振が得られないし、また、使用する回路部品も高周波用のものを必要とし、回路構成が高価なものになる。

本発明は、上記のような素子の欠点を除去したものであり、雰囲気ガス濃度の変化に対して、感応体である超微粒子材料膜の容量のみが変化するように構成したものである。

以下、第4図を用いて本発明による検知装置の一実施例を説明する。

1, 2, 4は第1図の素子におけるものと同じく、基板、下部電極および上部電極である。3, 5は感応体となるたとえば金属酸化物の超微粒子材料であり、その導電形が互いに異なるものである。この製造方法を第5図を用いて説明する。

特開56-89050(2)

このように、素子を動作させるときの素子動作温度制御の点でも、素子を製造するときの容易さの点からも、この種の素子では抵抗変化素子としてよりも容量変化素子として使用する方が優れていると言える。

容量変化素子として用いる場合、たとえば、雰囲気ガスの変化を発振回路の一部分に組込んだセンサの素子容量変化として検出することにより、安全な低濃度ガス領域では50~100Hz程度で、ガス濃度が増して危険度が高まるにつれて1kHz~5kHzといった具合に、ガス濃度により発振周波数が増加するような警報器を非常に容易に構成することができる。

ところが第1図に示した構造の素子では、第2図で示すようにガス濃度の変化という現象に対して素子パラメータとして容量 C_s と抵抗 R_s の二つが同時に変化する。これは、発振回路などの設計を非常に複雑にしてしまうので、好ましいことではない。

さらに、容量で決まるインピーダンス $1/\omega C_s$

6

通常の真空蒸着装置6中の試料ホルダー7に、超微粒子材料を付着させるべき基板8を保持させる。蒸着用ボート9中にSn, Cu, Mn, Niなどの蒸発材料10をセットしたのち、排気口11に接続した真空ポンプ(図示せず)を起動させて、装置6内を 5×10^{-6} Torr程度の真空度にする。それから、 O_2 ガス導入口12のcockを開き、装置6内に O_2 ガスを導入し、その圧力を0.1Torrから10Torr程度に保つ。次に、蒸発用電源13によりボート9に通電して発熱させ、 O_2 ガス雰囲気のもとで蒸発材料10を十数秒から数分間蒸発させる。

第4図における3は前述の製造法で形成したTi酸化物、Zn酸化物、Sn酸化物などのn形導電性を示す物質の超微粒子材料膜であり、5は前記n形導電性超微粒子材料膜3の形成後これと同様のプロセスで製造したMn酸化物、Ni酸化物などのp形導電性を示す物質の超微粒子材料膜である。

一般に、前述のようなプロセスで製造された超微粒子材料膜の粒徑、多孔性などの膜形状は製造

特開2005-89050(3)

7

時の雰囲気ガス(この場合には O_2)の圧力が大きく依存する。温度やガスの流通を均一にするために、 n 形導電性超微粒子材料膜3と p 形導電性超微粒子材料膜5とはほぼ同一の O_2 ガス圧力で製造するのが好ましい。

たとえば n 形導電性材料として O_2 ガス圧力を0.5 Torrにして蒸発材料をSnに選び、70～80 A、1.5 Vの電力を1分間ポートに印加すると、約10 μm の厚さのSn酸化物超微粒子材料膜3が下部電極2表面に付着形成される。つづいて、 p 形導電性材料として O_2 ガス圧力を0.5 Torrにして蒸発材料をMnに選び、90～100 A、2 Vの電力を1分間ポートに印加すると約10 μm の厚さの、平均粒径、膜形状などが前記Sn酸化物超微粒子材料膜3のそれらと類似したMn酸化物超微粒子材料膜5が前記Sn酸化物超微粒子材料膜3上に付着形成される。

しかるのち、Ar、Heなどの不活性ガス雰囲気中でAuなどを蒸発させ金属超微粒子材料膜を形成し上部電極4を形成する。

9

雰囲気中に放置すると、ガスと超微粒子材料との化学吸着により、素子の ϵ および n が増大し、 C も増加する。

また、この超微粒子材料 p - n 接合素子の逆方向耐圧は数十Vであり、リーク電流も数 μA 程度と小さいので、抵抗成分の容量成分に与える影響はほとんど無視することができる。

第6図は本発明の他の実施例の素子構造を示したものであり、上部電極4が下部電極2と同様、基板1上にAu等の蒸着で形成されているものである。

以上述べたように、本発明による半導体検知装置は、逆方向にバイアスされた互に極性の異なる超微粒子材料膜の境界に構成される容量が外的作用因子の変化に対応して変化することを利用するものである。この構造の素子ではリーク電流が非常に少ないため、実用上、外的作用因子の変化に対する漏れ抵抗の変化を無視できるため、周辺回路の構成を容易にすることができるという利点を有するものである。

このようにして作製した素子の上部電極4に負の、下部電極2に正の直流バイアス電圧を印加すると、Sn酸化物超微粒子材料膜3のキャリアである電子は下部電極2に、一方Mn酸化物超微粒子材料膜5のキャリアであるホールは上部電極4に集まり、Sn酸化物超微粒子膜3とMn酸化物超微粒子材料膜5との界面にはキャリアの不足した空乏層領域が存在し、素子の容量成分を形成する。

このときの空乏層領域の厚さ d は、ボアソンの式

$$d \propto \frac{V_d}{\sqrt{n}}$$

ただし V_d ：電極間印加直流電圧

n ：キャリア濃度

から求めることができるので、素子の容量 C は

$$C = \frac{\epsilon S}{d} \propto \epsilon \sqrt{n}$$

ϵ ：材料のもつ誘電率

となる。

このようなバイアス状態で本素子を還元性ガス

10

4、図面の簡単な説明

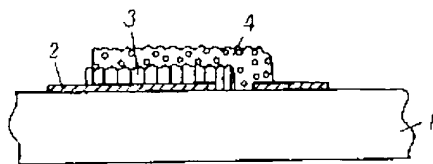
第1図は改良前の構造の半導体検知装置の要部断面図、第2図はそのイソプタンガスに対する容量 C_0 および抵抗値 R_0 の変化を示す図、第3図はその容量 C_0 および抵抗値 R_0 の動作温度依存性を示す図である。第4図は本発明にかかる半導体検知装置の一実施例の要部断面図、第5図はそれを製造するための装置の構造の一例を示す図、第6図は他の実施例の要部断面図である。

1・・・基板、2、4・・・電極、3、5・・・超微粒子材料膜。

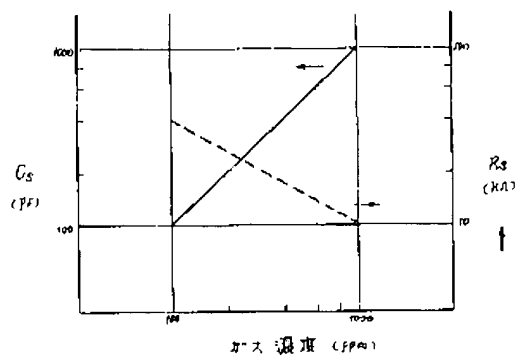
代理人の氏名 井理士 中 尾 敏 男 ほか1名

特開46-89030(4)

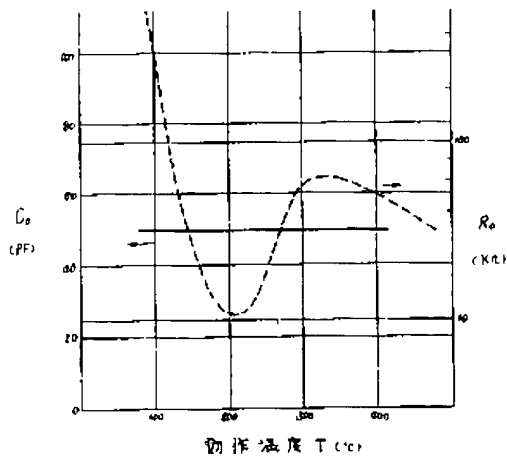
第 1 図



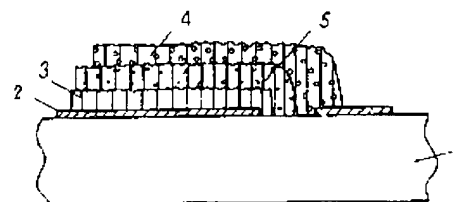
第 2 図



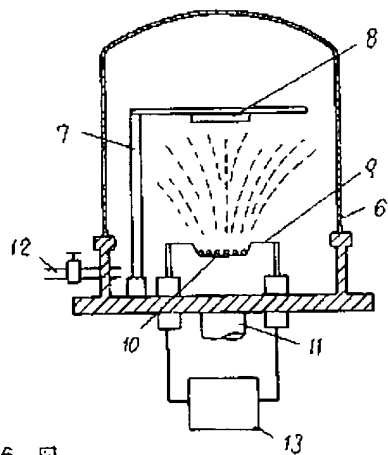
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

